

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-83599
(P2002-83599A)

(43) 公開日 平成14年3月22日 (2002.3.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
H 0 1 M 4/62		H 0 1 M 4/62	C 5 H 0 2 4
6/06		6/06	C 5 H 0 5 0

審査請求 未請求 請求項の数16 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-271823 (P2000-271823)

(22) 出願日 平成12年9月7日 (2000.9.7)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 古賀 景三

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(72) 発明者 山本 賢太

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 100080883

弁理士 松隈 秀盛

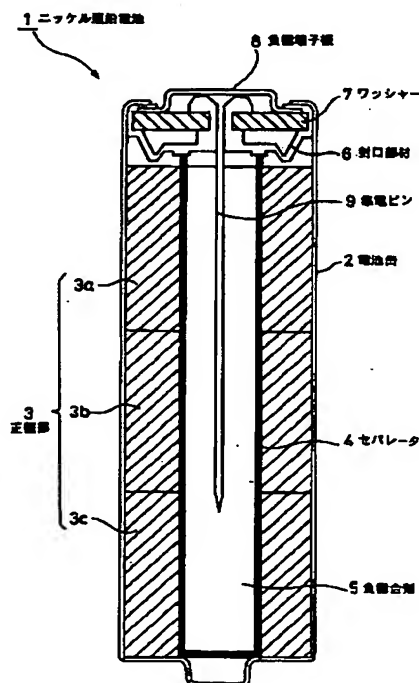
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 正極合剤およびニッケル亜鉛電池

(57) 【要約】

【課題】 保存劣化の少ない、高出力高容量のニッケル亜鉛電池を提供する。

【解決手段】 ニッケル亜鉛電池1は、正極部3と負極合剤5の間にセパレータ4を配したインサイドアウト構造の電池である。正極部3は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケル、導電性金属酸化物、導電剤である黒鉛粉末を少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形したものである。導電性金属酸化物は、電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ の範囲内にある。導電性金属酸化物の金属Mと、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのNiとの元素モル比M/Niは、0.1～8%の範囲内にある。黒鉛粉末は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量部に対して、3～8質量部の範囲内にある。



BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む正極合剤において、

上記正極合剤は、導電性金属酸化物を含有することを特徴とする正極合剤。

【請求項 2】 導電性金属酸化物は、電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項 1 記載の正極合剤。

【請求項 3】 導電性金属酸化物の金属 M と、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの N i との元素モル比 M/N i は、0.1～8% の範囲内にあることを特徴とする請求項 2 記載の正極合剤。

【請求項 4】 導電性金属酸化物は、酸化コバルト、酸化インジウム、錫とインジウムの酸化物、アンチモンと錫の酸化物、フッ素添加酸化インジウム、またはフッ素添加酸化錫から選ばれる 1 または 2 以上の酸化物からなることを特徴とする請求項 3 記載の正極合剤。

【請求項 5】 導電性金属酸化物は、平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項 4 記載の正極合剤。

【請求項 6】 黒鉛粉末は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル 100 質量部に対して、3～8 質量部の範囲内にあることを特徴とする請求項 3 記載の正極合剤。

【請求項 7】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項 6 記載の正極合剤。

【請求項 8】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は $19 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項 7 記載の正極合剤。

【請求項 9】 正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液及び亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、
上記正極は、導電性金属酸化物を含有することを特徴とするニッケル亜鉛電池。

【請求項 10】 導電性金属酸化物は、電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項 9 記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項 11】 導電性金属酸化物の金属 M と、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの N i との元素モル比 M/N i は、0.1～8% の範囲内にあることを特徴とする請求項 10 記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項 12】 導電性金属酸化物は、酸化コバルト、酸化インジウム、錫とインジウムの酸化物、アンチモンと錫の酸化物、フッ素添加酸化インジウム、またはフッ

素添加酸化錫から選ばれる 1 または 2 以上の酸化物からなることを特徴とする請求項 11 記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項 13】 導電性金属酸化物は、平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項 12 記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項 14】 黒鉛粉末は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル 100 質量部に対して、3～8 質量部の範囲内にあることを特徴とする請求項 11 記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項 15】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状であることを特徴とする請求項 14 記載のニッケル亜鉛電池。

【請求項 16】 ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は $19 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内にあることを特徴とする請求項 15 記載のニッケル亜鉛電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、正極合剤およびこれを用いるニッケル亜鉛電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、小型の携帯用電子機器、とりわけ、携帯用ゲーム機、デジタルカメラの普及は非常にめざましい。今後ますますその普及が予想され、それに伴って、電源となる電池の需要も急速に拡大すると考えられる。こうした電子機器は一般に作動電圧が高くかつ大電流を必要とするため、その電源としては重負荷での放電特性に優れていなければならない。

【0003】 この要求を満たす電池の中で最も普及しているのは、二酸化マンガンを正極、亜鉛を負極に使用し、電解液に高濃度アルカリ水溶液を使用したアルカリマンガン電池である。この電池は二酸化マンガ、亜鉛ともに安価であり、また、単位重量当たりのエネルギー密度が高いことから、小型携帯用電子機器用の電源をはじめ、幅広く用いられている。

【0004】 このような小型携帯用機器での使用を鑑み、アルカリマンガン電池は更なる重負荷放電特性の向上を目指すべく、電池材料からその電池構成に至るまで、現在までに数多くの改良がなされてきた。しかしながらこの電池系は、正極活物質である二酸化マンガンの放電が均一固相反応であるために、放電によって電圧が徐々に低下し、右下がりの放電曲線を描くため、上述したような、高電圧、大電流を必要とする小型携帯用電子機器においては、こういったアルカリマンガン電池の放電挙動では基本的に僅かしか許容できず、機器の使用可能時間は、様々な改良がなされた現在においてもごく僅かでしかない。加えて、小型携帯用電子機器は、いずれもその市場投入初期は比較的高電圧、大電流で作動する傾向があり、今後そういった新規の機器にも対応可能な、より重負荷特性に優れた電池が必要不可欠である。

【0005】このような要求を満たす電池として、ニッケル亜鉛電池が従来より提案されてきた。この電池は、正極にオキシ水酸化ニッケル、負極に亜鉛を使用した電池であり、アルカリマンガン電池よりも作動電圧の高い、重負荷特性に優れた電池である。

【0006】オキシ水酸化ニッケルには、高密度型のベータ型オキシ水酸化ニッケル ($\beta\text{-NiOOH}$) と、低密度型のガンマ型オキシ水酸化ニッケル ($\gamma\text{-NiOOH}$) の二種類あり、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、保存劣化がガンマ型オキシ水酸化ニッケルよりも著しい。それゆえ、ニッケル亜鉛電池にオキシ水酸化ニッケルを使用する場合は、例えば特開平10-214621号公報などのように、保存劣化の小さい、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルを使用する方法が従来より提案されてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上述のようにガンマ型オキシ水酸化ニッケルはベータ型オキシ水酸化ニッケルより密度が低く、これを用いて構成する電池は、確かにアルカリマンガン電池と比較して高い作動電位が得られるものの、放電容量は小さくなってしまいうという難点がある。すなわち、ベータ型オキシ水酸化ニッケルに比べ低密度で容量が小さく、大電流で使用される場合に十分な放電容量を維持することが難しい。

【0008】本発明は、このような課題に鑑みてなされたものであり、保存劣化の少ない、高出力高容量の電池を得ることができる正極合剤およびこの正極合剤を用いたニッケル亜鉛電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の正極合剤は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと導電剤である黒鉛粉末とを少なくとも含む正極合剤において、上記正極合剤が、導電性金属酸化物を含有するものである。ここで、上述導電性金属酸化物は、電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ の範囲内にある。また、導電性金属酸化物の金属Mと、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのNiとの元素モル比M/Niは、0.1~8%の範囲内にある。また、導電性金属酸化物は、平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にある。また、導電性金属酸化物は、酸化コバルト、酸化インジウム、錫とインジウムの酸化物、アンチモンと錫の酸化物、フッ素添加酸化インジウム、またはフッ素添加酸化錫から選ばれる1または2以上の酸化物からなる。また、黒鉛粉末は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量部に対して、3~8質量部の範囲内にある。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は $19 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0010】また、本発明のニッケル亜鉛電池は、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルと導電剤で

ある黒鉛粉末とを少なくとも含む混合粉末を中空円筒状にペレット成形した正極を外周部に、負極活物質である亜鉛と電解液及び亜鉛と電解液を均一に分散させておくためのゲル化剤とを少なくとも含むゲル状負極を中心部に配し、正極と負極の間にセパレータを配した、インサイドアウト構造であるニッケル亜鉛電池において、上記正極は、導電性金属酸化物を含有するものである。ここで、導電性金属酸化物は、電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega \text{cm}$ の範囲内にある。また、導電性金属酸化物の金属Mと、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのNiとの元素モル比M/Niは、0.1~8%の範囲内にある。また、導電性金属酸化物は、平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にある。また、導電性金属酸化物は、酸化コバルト、酸化インジウム、錫とインジウムの酸化物、アンチモンと錫の酸化物、フッ素添加酸化インジウム、またはフッ素添加酸化錫から選ばれる1または2以上の酸化物からなる。また、黒鉛粉末は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量部に対して、3~8質量部の範囲内にある。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。また、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は $19 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲にある。

【0011】本発明の正極合剤およびニッケル亜鉛電池によれば、正極合剤は導電性金属酸化物を含有する。ここで、導電性金属酸化物が導電性を有するので、導電剤としての黒鉛の添加量を少なく抑えることができる。導電性酸化物の比重は黒鉛の比重よりも大きいので、正極内の正極活物質の充填量を増加させることができる。また、導電性金属酸化物は黒鉛よりも導電性が高いため、放電電圧を高くすることができる。また、導電性金属酸化物はベータ型オキシ水酸化ニッケルの表面を被着または被覆するので、アルカリ電解液中のアルカリイオンがベータ型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子中に取り込まれるのを抑制することができる。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、正極合剤およびニッケル亜鉛電池に係る発明の実施の形態について、図1、2および表1、2を参照しながら説明する。

【0013】図1は本発明に係るニッケル亜鉛電池の一構成例を示す縦断面図である。このニッケル亜鉛電池1は、電池缶2と、正極部3と、セパレータ4と、負極合剤5と、封口部材6と、ワッシャー7と、負極端子板8と、集電ピン9とを備えている。

【0014】電池缶2は、例えば鉄にニッケルめっきが施されており、ニッケル亜鉛電池1の外部正極端子となる。

【0015】正極部3は、電池缶2の内部に積層された3つの正極ペレット3a、3b、3cからなっている。この正極ペレット3a、3b、3cは、ベータ型オキシ水酸化ニッケルと、導電性金属酸化物と、導電剤として

例えば黒鉛粉末と、電解液である水酸化カリウム水溶液とを含む正極合剤を中空円筒状に成形したものである。

【0016】つぎに、正極合剤に含まれているベータ型オキシ水酸化ニッケル、導電性金属酸化物、および黒鉛粉末について具体的に説明する。

【0017】まず、正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルについて説明する。正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、ニッケル水素電池、ニッケルカドミウム電池などの二次電池の活物質として用いられ、優れた放電性能を示すことは周知の事実である。オキシ水酸化ニッケルにはベータ型、ガンマ型の二種類がある。通常、これらのオキシ水酸化ニッケルは、硫酸や硝酸などの水溶液中で、水酸化ニッケルを正極として充電する方法、すなわち電解酸化法により容易に得られる。この際、電気化学量論的範囲で水酸化ニッケルを充電すれば、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。

【0018】電解酸化法によるオキシ水酸化ニッケルを正極活物質とした場合は、特にベータ型オキシ水酸化ニッケルにおいて、結晶格子中に硫酸イオンや硝酸イオンが残留し易いことから価数低下を起こしやすいため、保存性が低く自己放電が大きい正極となってしまう。従って、一次電池用の正極活物質に使用するには自己放電の低減が必須となることから、その解決策として従来は、オキシ水酸化ニッケルの中でも自己放電の少ない、ガンマ型オキシ水酸化ニッケルが使用されてきた。

【0019】一方、水酸化ニッケルを適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させる方法、すなわち化学酸化法によりオキシ水酸化ニッケルを合成すると、その過程において、上述した硫酸イオンや硝酸イオンなどの不純物イオンが合成液相中に存在しないことから、従来よりも自己放電の少ない、1次電池用の正極活物質により適したオキシ水酸化ニッケルが得られる。ちなみに、この時の酸化反応は以下の通りである。 $2\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{ClO}^- \rightarrow 2\text{NiOOH} + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

【0020】この時、液相中のpHにより、生成するオキシ水酸化ニッケルが異なる。すなわち、pHがある値以下では高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケル ($\beta\text{-NiOOH}$ 、理論密度: 4.68 g/cm^3) が、それより上の領域では低密度のガンマ型オキシ水酸化ニッケル ($\gamma\text{-NiOOH}$ 、理論密度: 3.79 g/cm^3) が生成する。

【0021】ニッケル亜鉛電池1において、より大きな電池容量を得るためには、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルは、化学酸化法によって得られたオキシ水酸化ニッケルの中でも、高密度のベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用するのが望ましい。

【0022】またこの際、出発原料となる水酸化ニッケ

ルは、粒子個々の形状が略球状である、高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものをを用いることが望ましい。通常の水酸化ニッケルは非球状で、タップ (Tap) 密度 $1.4 \sim 1.8\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、バルク (Bulk) 密度 $1.0 \sim 1.4\text{ (g/cm}^3\text{)}$ なのに対し、上述の高密度水酸化ニッケルと呼ばれるものは粒子が略球状であり、タップ (Tap) 密度 $2.0 \sim 2.5\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 、バルク (Bulk) 密度 $1.4 \sim 1.8\text{ (g/cm}^3\text{)}$ と高密度である。

【0023】なお、タップ (Tap) 密度とバルク (Bulk) 密度 (「かさ密度」ともいう) の測定方法はつぎの通りである。すなわち、対象となる粉末を特定の容器に自然落下充填し、この時の質量をA (g)、体積をB (cm^3)、容器を持ち上げて容器の底を机などに200回軽くぶつけた (タッピング) 後の体積をC (cm^3) とすると以下の式で定義される。

バルク (Bulk) 密度 = $A/B\text{ (g/cm}^3\text{)}$

タップ (Tap) 密度 = $A/C\text{ (g/cm}^3\text{)}$

【0024】ベータ型オキシ水酸化ニッケルを生成したときにおいて、非球状である水酸化ニッケルを原料とするときは、粒子の形状が非球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルが得られる。これに対して、略球状である水酸化ニッケルを原料とするときは、粒子の形状が略球状であるベータ型オキシ水酸化ニッケルを得ることができ、バルク密度およびタップ密度の高いものが得られる。

【0025】略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ (Tap) 密度とバルク (Bulk) 密度はつぎの範囲内にあることが望ましい。すなわち、略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルのタップ (Tap) 密度は $2.2 \sim 2.7\text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。また、バルク (Bulk) 密度は $1.6 \sim 2.2\text{ g/cm}^3$ の範囲にあることが望ましい。

【0026】タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の下限値よりも小さいと、放電容量を大きくすることが困難になるからである。また、タップ密度およびバルク密度がこれらの範囲の上限値よりも大きなベータ型オキシ水酸化ニッケルは製造することが困難だからである。

【0027】図2は、略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル (A) と、非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル (B) を示す図である。ここで、図2Aおよび図2Bにおいて、それぞれ上段は略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルの電子顕微鏡写真を示すものであり、またそれぞれの下段は上段の写真の粒子の外形をわかりやすいように示したものである。

【0028】図2Aに示されたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、粒子の形状が略球状である。すなわち、粒子の表面は角が取れ比較的滑らかであり、全体の形状は若

干細長いものや若干扁平に近いものもあるが全体としては略球状を呈している。

【0029】これに対して、図2Bに示されたベータ型オキシ水酸化ニッケルは、非球状である。すなわち、その形状は、大きな固まりを砕いて粉々にしたような形状であり、それぞれの粒子が角張っており、全体の形状も平板に近いもの、細長いもの、立方体に近いものなど様々である。

【0030】略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、以下の平均粒径と粒度分布の範囲内にあることが望ましい。すなわち、略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、 $19 \sim 40 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。平均粒径が $19 \mu\text{m}$ より小さいか、 $40 \mu\text{m}$ よりも大きくなると、電池製造が困難となるからである。また、略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒度分布は、 $5 \sim 80 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。

【0031】また、略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルの平均粒径は、 $19 \sim 25 \mu\text{m}$ の範囲内にあり、粒度分布が $5 \sim 70 \mu\text{m}$ の範囲にあることがさらに望ましい。なお、粒度分布の最小値はふり下5%の値であり、粒度分布の最大値はふり下95%の値である。

【0032】つぎに、正極合剤に含まれる、導電性金属酸化物について説明する。この導電性金属酸化物は、電気抵抗率が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$ の範囲内にあることが望ましい。

【0033】黒鉛（グラファイト）の電気抵抗率は、面内においては $4 \sim 7 \times 10^{-5} \Omega\text{cm}$ であり、垂直方向においてはこの約 10^4 倍である（理化学事典（岩波書店））。黒鉛粉末を正極に添加した場合は、黒鉛粉末の電気抵抗率はこれらの値の中間の値となる。上述した導電性金属酸化物の電気抵抗率の望ましい範囲は、黒鉛粉末の電気抵抗率に比較して小さな値となることがわかる。

【0034】また、正極合剤中における導電性金属酸化物の添加量は、導電性金属酸化物の金属Mと、ベータ型オキシ水酸化ニッケルのNiとの元素モル比M/Niが、0.1～8%の範囲内にあることが望ましい。ただし、導電性金属酸化物に2以上の金属を含む場合、または（かつ）2以上の導電性金属酸化物を添加する場合は、元素モル比M/Niの金属Mにはそれぞれの金属の元素モルの合計の値を適用する。

【0035】また、導電性金属酸化物は、平均粒径が $0.01 \sim 2 \mu\text{m}$ の範囲内にあることが望ましい。平均粒径が $0.01 \mu\text{m}$ よりも小さいと、取り扱いが困難となり、オキシ水酸化ニッケル、黒鉛及び水酸化カリウム水溶液との混合において、導電性金属酸化物が混合容器中で舞ってしまい、所定量の混合ができなくなるという欠点が生じるからであり、 $2 \mu\text{m}$ よりも大きいとオキシ水酸化ニッケル粒子表面に十分なる量の導電性金属酸化

物を被着もしくは被覆するには、導電性金属酸化物を多量に混合しなくてはならないという欠点が生じるからである。

【0036】導電性金属酸化物としては、つぎのものを挙げることができる。すなわち、導電性金属酸化物としては、例えば、酸化コバルト、酸化インジウム（ In_2O_3 ）、錫とインジウムの酸化物（ITO: Indium Tin Oxide）、錫とアンチモンの酸化物（ATO: Antimony Tin Oxide）、フッ素添加酸化インジウム（FIO: Fluorine Indium Oxide）、またはフッ素添加酸化錫（FTO: Fluorine Tin Oxide）などから選ばれる1または2以上の酸化物からなるものとすることができる。

【0037】なお、ITOは、酸化インジウムをベースに錫を固溶化してのものであり、錫とインジウムの配合比が0.01～0.2の範囲内のものが望ましい。ATOは、酸化錫をベースにアンチモンを固溶化したものであり、アンチモンと錫の配合比が0.01～0.25の範囲内のものが望ましい。FIOは、酸化インジウムを一部フッ素化したものであり、フッ素とインジウムとの配合比が0.001～0.1の範囲内のものが望ましい。またFTOは、酸化錫を一部フッ素化したものであり、フッ素と錫との配合比が0.001～0.1の範囲内のものが望ましい。これら導電性金属酸化物は、加熱混合溶融法あるいはスパッタリング法などによって得ることができる。

【0038】なお、導電性金属酸化物は、酸化コバルト、酸化インジウム、錫とインジウムの酸化物、アンチモンと錫の酸化物、フッ素添加酸化インジウム、またはフッ素添加酸化錫から選ばれる1または2以上の酸化物からなるものに限定されるわけではない。上述の電気抵抗率の範囲に入るものであれば、このほかの導電性金属酸化物も採用することができる。

【0039】上述した化学酸化法によるベータ型オキシ水酸化ニッケルにおいては、アルカリ電解液中でアルカリカチオンをその結晶格子中に取り込んで電解液の希薄化を引き起こし、電池の放電性能を低下させてしまう傾向がある。

【0040】しかし、導電性金属酸化物をベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子の表面に存在させることにより、アルカリ電解液中のアルカリカチオンがベータ型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子中に侵入することを抑制し、保存性の低下を抑制しつつ高出力高容量なニッケル亜鉛電池を得ることができる。

【0041】ここで、導電性金属酸化物を用いることとしたのは、金属単体では電池内で金属が溶出し負極活物質である亜鉛表面に析出したりして電池諸特性に悪影響を及ぼすおそれがあるからであり、またCaOなどの低活性酸化物では正極内の導電性が十分に得られないから

である。

【0042】つぎに、黒鉛粉末について説明する。正極活物質の利用率を高くするために、正極合剤中に導電剤として黒鉛粉末が混合されるが、この際の黒鉛粉末の含有量は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量部に対して、3～8質量部の範囲内にあることが望ましい。

【0043】黒鉛粉末の含有量が3質量部よりも少ないと、正極において電子伝導性を向上させる効果が十分でなく、8質量部よりも多いと、正極における電子伝導性を向上させる効果は十分であるが、正極活物質としてのオキシ水酸化ニッケルの充填量が減少し、電池放電容量が小さくなってしまふからである。

【0044】また、黒鉛粉末の含有量は、ベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量部に対して、5～7質量部の範囲内にあることがさらに望ましい。本発明に係るニッケル亜鉛電池1では、正極合剤中の黒鉛粉末の含有量を上述のようにすることにより、適度な電子伝導性、高い電池放電容量を得ることができる。

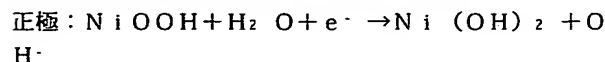
【0045】つぎに、セパレータ4は、一方に底を有する中空円筒状をしており、正極部3の内側に配される。セパレータ4としては、ポリビニルアルコール、レーヨン、ポリオレフィンなどを材料とした不織布が用いられる。

【0046】つぎに、負極合剤5は、負極活物質となる粒状亜鉛と、水酸化カリウム水溶液を使用した電解液と、粒状亜鉛と電解液をゲル状に均一に分散させておくためのゲル化剤とからなる。負極合剤5は、正極部3の内側に配される中空円筒状のセパレータ4の内空間に充填される。

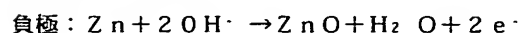
【0047】そして、正極部3と、負極合剤5が充填されたセパレータ4とが内部に収納された電池缶2の開口部には、封口部材6がこの開口部を封口するために嵌合されている。封口部材6はプラスチック材からなり、更に封口部材6を覆うようにワッシャー7と負極端子板8とが取り付けられている。更に、上記ワッシャー7が取り付けられた封口部材6の貫通孔には、上方から錫めっきされた黄銅製の集電ピン9が圧入されている。

【0048】これにより、負極の集電は、負極端子板8に溶接された釘状の集電ピン9が封口部材6の中央部に形成された貫通孔に圧入されて、負極合剤に達することで確保されている。また、正極の集電は、正極部3と電池缶2とが接続されることで確保される。そして、電池缶2の外周面は、図示しない外装ラベルによって覆われており、電池缶2の下部に正極端子が位置している。

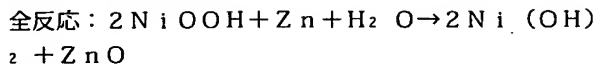
【0049】この電池における正極反応、負極反応、全反応および理論起電力は以下の通りである。



$$E_0 = 0.49 \text{ V}$$



$$E_0 = -1.25 \text{ V}$$



$$\text{理論起電力: } E_0 = 1.74 \text{ V}$$

【0050】このように、放電反応によって、オキシ水酸化ニッケルと亜鉛から、水酸化ニッケルと酸化亜鉛が生成する。

【0051】なお、上述の発明の実施の形態では、一次電池であるニッケル亜鉛電池について説明したが、この一次電池に限定されるわけではなく、このほか二次電池であるニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、上述の発明の実施の形態では、円筒形のニッケル亜鉛電池について説明したが、この円筒形電池に限定されるわけではなく、このほか扁平形など他の形状のニッケル亜鉛電池についても、本発明が適用できることはもちろんである。また、本発明は上述の実施の形態に限らず本発明の要旨を逸脱することなくその他種々の構成を採り得ることはもちろんである。

【0052】

【実施例】次に、本発明の具体的な実施例について説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではないことはもちろんである。まず、以下に述べる実施例および比較例において用いた、ベータ型オキシ水酸化ニッケルおよび導電性金属酸化物について説明する。

【0053】ベータ型オキシ水酸化ニッケルとしては、つぎの3種類のものを用いた。すなわち、電解酸化法によるベータ型オキシ水酸化ニッケル、化学酸化法による非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル、および化学酸化法による略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルである。

【0054】電解酸化法によるベータ型オキシ水酸化ニッケルはつぎのように製造した。ベータ型オキシ水酸化ニッケルは、硫酸や硝酸などの水溶液中で、非球状の水酸化ニッケルを正極として充電することにより得られる。この際、電気化学量論的範囲で水酸化ニッケルを充電することにより、非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを得ることができる。

【0055】化学酸化法による非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、つぎのように製造した。出発原料である水酸化ニッケル（形状：非球状）を、次亜塩素酸ナトリウムを含むアルカリ液相中で酸化させ、非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの性状は、形状：非球状、タップ密度：1.8 g/cm³、バルク密度：1.4 g/cm³である。

【0056】化学酸化法による略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルはつぎのように製造した。出発原料である水酸化ニッケル（形状：略球状、タップ密度：2.3

g/cm³、バルク密度：1.8 g/cm³）を、次亜塩素酸ナトリウムを含むアルカリ液相中で酸化させ、ベータ型オキシ水酸化ニッケルを合成した。得られたベータ型オキシ水酸化ニッケルの性状は、形状：略球状、タップ密度：2.5 g/cm³、バルク密度：2.0 g/cm³、平均粒径：20 μm、粒度分布：5～70 μmである。

【0057】つぎに、導電性金属酸化物について説明する。ここでは、つぎの5種類の導電性金属酸化物を用いた。すなわち、酸化コバルト（CoO）、酸化インジウム（In₂O₃）、錫とインジウムの酸化物（ITO：Indium Tin Oxide）、錫とアンチモンの酸化物（ATO：Antimony Tin Oxide）、フッ素添加酸化インジウム（FIO：Fluorine Indium Oxide）、およびフッ素添加酸化錫（FTO：Fluorine Tin Oxide）である。

【0058】これらの導電性金属酸化物の性状は以下の通りである。酸化コバルト（CoO）は、平均粒径：1 μm、電気抵抗率：7×10⁻³ Ωcmである。酸化インジウム（In₂O₃）は、平均粒径：1 μm、電気抵抗率：8×10⁻³ Ωcmである。錫とインジウムの酸化物（ITO）は、Sn/In重量比：0.1、平均粒径：0.1 μm、電気抵抗率：5×10⁻⁴ Ωcmである。錫とアンチモンの酸化物（ATO）は、Sb/Sn重量比：0.2、平均粒径：0.3 μm、電気抵抗率：7×10⁻⁴ Ωcmである。フッ素添加酸化インジウム（FIO）は、F/In重量比：0.02、平均粒径：0.1 μm、電気抵抗率：3×10⁻⁴ Ωcmである。フッ素添加酸化錫（FTO）は、F/Sn重量比：0.05、平均粒径：0.2 μm、電気抵抗率：1×10⁻³ Ωcmである。

【0059】つぎに、黒鉛粉末について説明する。ここで用いた黒鉛粉末の性状は、平均粒径：6 μm、粒度分布：1～25 μm、灰分0.3重量%以下の高純度粉末黒鉛である。

【0060】つぎに、実施例および比較例の具体的内容について説明する。最初に、正極合剤に導電性金属酸化物を添加した場合の効果について検討した。

【0061】実施例1

電解酸化法によるベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量部、黒鉛6質量部、酸化コバルト（CoO）2%（ベータ型オキシ水酸化ニッケルのNiに対する導電性金属酸化物の金属Mの元素モル比M/Ni）、40質量%水酸化カリウム水溶液10質量部を混合して正極合剤とし、これを中空円筒状に加圧成形して正極ペレットを作製した。

【0062】そして、この中空円筒状の正極ペレットを3個直列に重ねて電池缶の内側に挿入し、全体して1個の正極部とした。つぎに、この正極部の内側に、不織布

からなるセパレータ（親水化処理したポリオレフィン系セパレータ）を挿入し、電解液を約1 g注入後、負極活物質である粒状亜鉛（アルミニウム、ビスマス、インジウムを微量含有する亜鉛合金）100質量部、酸化亜鉛0.05質量%を含む40質量%水酸化カリウム水溶液50質量部、ゲル化剤としてポリアクリル酸ナトリウム（商品名：サンフレッシュDK-500、三洋化成工業社製）およびポリアクリル酸樹脂（商品名：カーボボール941、昭和電工社製）1質量部（質量比は、ポリアクリル酸ナトリウム：ポリアクリル酸樹脂=3：1）を混合し、ゲル状としたゲル状負極合剤を充填した。最後に、電池缶の開口部を、ワッシャーと集電ピンとが取り付けられた封口部材により封口して、インサイドアウト構造である単3形のニッケル亜鉛電池（アルカリ電池）を作製した。

【0063】実施例2

ここでは、導電性金属酸化物として、錫とインジウムの酸化物（ITO）2%を用いた。その他の条件については実施例1と同様である。

【0064】実施例3

化学酸化法による非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量部、黒鉛6質量部、酸化コバルト（CoO）2%、40質量%水酸化カリウム水溶液10質量部を混合して正極合剤とし、これを中空円筒状に加圧成形して正極ペレットを作製した。その他の条件については実施例1と同様である。

【0065】実施例4～8

実施例4～8においては、導電性金属酸化物としてつぎのものを用いた。すなわち、実施例4では酸化インジウム（In₂O₃）2%を、実施例5では錫とインジウムの酸化物（ITO）2%を、実施例6ではフッ素添加酸化インジウム（FIO）2%を、実施例7では錫とアンチモンの酸化物（ATO）2%を、実施例8ではフッ素添加酸化錫（FTO）2%をそれぞれ用いた。実施例4～8において、その他の点についてはそれぞれ実施例3と同様である。

【0066】実施例9

化学酸化法による略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量部、黒鉛6質量部、酸化コバルト（CoO）2%、40質量%水酸化カリウム水溶液10質量部を混合して正極合剤とし、これを中空円筒状に加圧成形して正極ペレットを作製した。その他の条件については実施例1と同様である。

【0067】実施例10～14

実施例10～14においては、導電性金属酸化物としてつぎのものを用いた。すなわち、実施例10では酸化インジウム（In₂O₃）2%を、実施例11では錫とインジウムの酸化物（ITO）2%を、実施例12ではフッ素添加酸化インジウム（FIO）2%を、実施例13では錫とアンチモンの酸化物（ATO）2%を、実施例

14ではフッ素添加酸化錫（FTO）2%をそれぞれ用いた。実施例10～14において、その他の点については、それぞれ実施例9と同様である。

【0068】比較例1

電解酸化法によるベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量部、黒鉛10質量部、40質量%水酸化カリウム水溶液10質量部を混合し正極合剤とし、これを中空円筒状に加圧成形して正極ペレットを作製した。その他の点については実施例1と同様である。

【0069】比較例2

ここでは、正極活物質として化学酸化法による非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量を用いた。その他の点については比較例1と同様である。

【0070】比較例3

ここでは、正極活物質として化学酸化法による略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル100質量を用いた。その他の点については比較例1と同様である。

【0071】上述のようにして作製した各単3型ニッケル亜鉛電池について電池特性を測定した。電池特性とし

ては、容量比(%)と維持率(%)を測定した。容量比(%)はつぎのように測定した。上述のようにして作製した各単3型ニッケル亜鉛電池において、室温で1.5Wの定電力で、電池電圧が1.0Vになるまで放電しその放電容量を測定した。そして、実施例1の放電容量を100として、各電池の放電容量を相対的な値で表し、この値を容量比(%)とした。

【0072】維持率(%)はつぎのように測定した。上記各電池を未放電状態で60℃雰囲気中20日間保存した後、同様にその放電容量を測定した。同一仕様電池において60℃雰囲気中にしない時の放電容量に対する、60℃雰囲気中20日間保存後の放電容量の比を維持率(%)として算出した。

【0073】実施例1～14、および比較例1～3について、容量比(%)および維持率(%)を測定した結果は、表1に示すとおりである。

【0074】

【表1】

	正極活物質、導電性金属酸化物	容量比 (%)	維持率 (%)
実施例1	電解酸化法β-NiOOH、酸化コバルト(CoO) (2%)	100	45
実施例2	電解酸化法β-NiOOH、ITO (2%)	102	47
実施例3	化学酸化法β-NiOOH (非球状)、酸化コバルト(CoO) (2%)	102	62
実施例4	化学酸化法β-NiOOH (非球状)、酸化インジウム(In ₂ O ₃) (2%)	102	62
実施例5	化学酸化法β-NiOOH (非球状)、ITO (2%)	104	64
実施例6	化学酸化法β-NiOOH (非球状)、FTO (2%)	104	63
実施例7	化学酸化法β-NiOOH (非球状)、ATO (2%)	103	63
実施例8	化学酸化法β-NiOOH (非球状)、FTO (2%)	103	62
実施例9	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (2%)	137	62
実施例10	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、In ₂ O ₃ (2%)	137	62
実施例11	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (2%)	139	64
実施例12	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、FTO (2%)	139	63
実施例13	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ATO (2%)	138	63
実施例14	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、FTO (2%)	138	62
実施例15	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (0.05%)	133	54
実施例16	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (0.1%)	136	58
実施例17	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (0.2%)	137	60
実施例18	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (0.5%)	138	61
実施例19	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (1%)	138	62
実施例20	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (4%)	137	63
実施例21	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (6%)	136	64
実施例22	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (8%)	134	65
実施例23	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、CoO (10%)	131	65
実施例24	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (0.05%)	133	55
実施例25	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (0.1%)	137	60
実施例26	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (0.2%)	138	62
実施例27	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (0.5%)	139	63
実施例28	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (1%)	140	64
実施例29	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (4%)	139	65
実施例30	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (6%)	138	66
実施例31	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (8%)	136	67
実施例32	化学酸化法β-NiOOH (略球状)、ITO (10%)	133	67
比較例1	電解酸化法β-NiOOH	95	30
比較例2	化学酸化法β-NiOOH (非球状)	97	52
比較例3	化学酸化法β-NiOOH (略球状)	133	52

【0075】まず、実施例1～2と、比較例1とを比較してみる。実施例1～2、および比較例1においては、正極活物質として電解酸化法によるベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いている点で共通している。比較例1では黒鉛が10質量部である。これに対して、実施例1では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物として酸化コバルト(CoO)2%が配合されている。実施例2では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物として錫とインジウムの酸化物(ITO)2%が配合されている。

【0076】その結果、容量比(%)については、比較例1が95%であるのに対して、実施例1および2では100～102%と高くなっている。また、維持率(%)については、比較例1が30%であるのに対して、実施例1および2では45～47%と著しく高くなっている。

【0077】このように、容量比(%)および維持率(%)の双方が高くなったのは、つぎの理由によるものと考えられる。導電性金属酸化物を正極に混合すると電

極の導電性が高くなる。実施例1および2では、導電性が高くなる分を見越して黒鉛の添加量を10質量部(比較例1)から6質量部へと下げている。そして充填密度が上がる分だけ正極体積が小さくなるので、充填量を増やすことができた。また、それでも正極の導電性が上がっていると考えられ、同じ定電力放電を行った場合には、比較例1に比べ、実施例1および2の方が放電電圧が高くなり、放電電圧が1Vに達するまでの時間が結果的に長くなったと考えられる。

【0078】維持率(%)が高くなるのは、電池保存中、アルカリカチオン(K⁺)がベータ型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子中に取り込まれる傾向を導電性金属酸化物が抑制したためと考えられる。結晶格子中にアルカリカチオンが取り込まれると保存劣化が進行しやすいことがわかっている。実施例1および2においては、導電性金属酸化物がベータ型オキシ水酸化ニッケル表面の一部を被着または被覆することにより、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子中にアルカリカチオンが取り

込まれるのを防止していると考えられる。

【0079】ここで、「被着」および「被覆」について詳細に説明する。「被着」とは、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子表面の少なくとも一部に接触している状態であると定義する。実施例1および2においては、ベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子と導電性金属酸化物粒子がほぼ均一に混合され、少なくとも一部で、それぞれが接触している状態になっている。このことは電子顕微鏡の観察で確認されている。

【0080】「被覆」とは「被着」の下位概念であり、導電性金属酸化物粒子が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルとの混合行程中に一部溶融し、形を変えてベータ型オキシ水酸化ニッケル粒子表面の一部を覆った状態と定義する。二次イオン質量分析法 (secondary ion mass spectrometry; SIMS) によりベータ型オキシ水酸化ニッケルの粒子表面の一部を分析した場合に、ベータ型オキシ水酸化ニッケルが検出されず導電性金属酸化物のピークのみが検出されることが確認されている。

【0081】つぎに、実施例3〜8と、比較例2とを比較してみる。実施例3〜8、および比較例2においては、正極活物質として化学酸化法による非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いている点で共通している。比較例2では黒鉛が10質量部である。これに対して、実施例3では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物として酸化コバルト (CoO) 2%が配合されている。実施例4では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物として酸化インジウム (In₂O₃) 2%が配合されている。実施例5では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物として錫とインジウムの酸化物 (ITO) 2%が配合されている。実施例6では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物としてフッ素添加酸化インジウム (FIO) 2%が配合されている。実施例7では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物としてアンチモンの酸化物 (ATO) 2%が配合されている。実施例8では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物としてフッ素添加酸化錫 (FTO) 2%が配合されている。

【0082】その結果、容量比 (%) については、比較例2が97%であるのに対して、実施例3〜8では102〜104%と高くなっている。また、維持率 (%) については、比較例2が52%であるのに対して、実施例3〜8では62〜64%と非常に高くなっている。

【0083】このように、容量比 (%) および維持率 (%) の双方が高くなったのは、実施例1および2において述べたと同様の理由によるものと考えられる。すなわち、導電性金属酸化物を正極に混合すると電極の導電性が高くなる。実施例3〜8では、黒鉛の添加量を10質量部 (比較例2) から6質量部へと下げている。そして充填密度が上がる分だけ正極体積が小さくなるので、充填量を増やすことができる。また、それでも正極の導

電性が高まっていると考えられ、同じ定電力放電を行った場合には、比較例2に比べて、実施例3〜8の方が放電電圧が高くなり、放電電圧が1Vに達するまでの時間が結果的に長くなったと考えられる。

【0084】維持率 (%) が高くなるのは、電池保存中、アルカリカチオン (K⁺) がベータ型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子中に取り込まれる傾向を導電性金属酸化物が抑制したためと考えられる。すなわち、実施例3〜8においては、導電性金属酸化物がベータ型オキシ水酸化ニッケル表面の一部を被着または被覆することにより、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子中にアルカリカチオンが取り込まれるのを防止していると考えられる。

【0085】一方、実施例3〜8を、実施例1および2と比較してみる。容量比 (%) については、実施例1および2が100〜102%であるのに対して、実施例3〜8では102〜104%とわずかに高くなっているがほとんど同程度の値である。これとは対照的に、維持率 (%) については、実施例1および2が45〜47%であるのに対して、実施例3〜8では62〜64%と著しく高くなっている。

【0086】このように、維持率 (%) が著しく高くなるのは、つぎのような理由によるものと考えられる。実施例1および2のベータ型オキシ水酸化ニッケルは、硫酸や硝酸などの水溶液中で、水酸化ニッケルを正極として充電する方法、すなわち電解酸化法によって得られる。これを正極活物質とした場合は、結晶格子中に硫酸イオンや硝酸イオンが残留し易いことから価数低下を起こしやすいため、保存性が低く自己放電が大きい正極になってしまう。

【0087】これに対して、実施例3〜8では、水酸化ニッケルを適当な酸化剤、例えば次亜塩素酸ナトリウムと、適当なアルカリ種、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムとを含む液相中で酸化させる方法、すなわち化学酸化法によりオキシ水酸化ニッケルを合成すると、その過程において、上述した硫酸イオンや硝酸イオンなどの不純物イオンが合成液相中に存在しないことから、実施例1および2よりも自己放電の少ない、1次電池用の正極活物質としてより適したベータ型オキシ水酸化ニッケルが得られると考えられる。

【0088】つぎに、実施例9〜14と、比較例3とを比較してみる。実施例9〜14、および比較例3においては、正極活物質として化学酸化法による略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルを用いている点で共通している。比較例3では黒鉛が10質量部である。これに対して、実施例9では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物として酸化コバルト (CoO) 2%が配合されている。実施例10では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物として酸化インジウム (In₂O₃) 2%が配合されている。実施例11では黒鉛6質量部と、導電性金属酸化物とし

て錫とインジウムの酸化物 (ITO) 2% が配合されている。実施例 12 では黒鉛 6 質量部と、導電性金属酸化物としてフッ素添加酸化インジウム (FIO) 2% が配合されている。実施例 13 では黒鉛 6 質量部と、導電性金属酸化物としてアンチモンの酸化物 (ATO) 2% が配合されている。実施例 14 では黒鉛 6 質量部と、導電性金属酸化物としてフッ素添加酸化錫 (FTO) 2% が配合されている。

【0089】その結果、容量比 (%) については、比較例 3 が 133% であるのに対して、実施例 9~14 では 137~139% と高くなっている。また、維持率 (%) については、比較例 3 が 52% であるのに対して、実施例 9~14 では 62~64% と非常に高くなっている。

【0090】このように、容量比 (%) および維持率 (%) の双方が高くなったのは、実施例 1 および 2 において述べたと同様の理由によるものと考えられる。

【0091】一方、実施例 9~14 を、実施例 3~8 と比較してみる。容量比 (%) については、実施例 3~8 が 102~104% であるのに対して、実施例 9~14 では 137~139% と著しく高くなっている。これとは対照的に、維持率 (%) については、実施例 3~8 が 62~64% であるのに対して、実施例 9~14 では 62~64% と同程度の値である。

【0092】このように、容量比 (%) が著しく高くなるのは、使用する正極剤において、実施例 3~8 で用いた非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルの密度 (タップ密度: 1.8 g/cm^3 、バルク密度: 1.4 g/cm^3) よりも実施例 9~14 で用いた略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケルの密度 (タップ密度: 2.3 g/cm^3 、バルク密度: 1.8 g/cm^3) の方が高いので、その結果実施例 9~14 の方が実施例 3~8 よりも、電池 1 本当たりの正極合剤の重量を大きくすることができ、すなわち正極容量を大きくすることができたためである。

【0093】つぎに、正極合剤中に含まれる導電性金属酸化物の濃度の効果について検討した。

【0094】実施例 15~23

実施例 15~23 においては、実施例 9 における正極合剤に含まれる酸化コバルト CoO 2% を、種々の濃度に変化させてその効果を検討した。具体的には、実施例 15 では CoO を 0.05% に、実施例 16 では CoO を 0.1% に、実施例 17 では CoO を 0.2% に、実施例 18 では CoO を 0.5% に、実施例 19 では CoO を 1% に、実施例 20 では CoO を 4% に、実施例 21 では CoO を 6% に、実施例 22 では CoO を 8% に、実施例 23 では CoO を 10% に、配合した。その他の条件については実施例 9 と同様である。

【0095】実施例 24~32

実施例 24~32 においては、実施例 11 における正極

合剤に含まれる錫とインジウムの酸化物 (ITO) 2% を、種々の濃度に変化させてその効果を検討した。具体的には、実施例 24 では ITO を 0.05% に、実施例 25 では ITO を 0.1% に、実施例 26 では ITO を 0.2% に、実施例 27 では ITO を 0.5% に、実施例 28 では ITO を 1% に、実施例 29 では ITO を 4% に、実施例 30 では ITO を 6% に、実施例 31 では ITO を 8% に、実施例 32 では ITO を 10% に、配合した。その他の条件については実施例 11 と同様である。

【0096】実施例 15~32 について、容量比 (%) および維持率 (%) を測定した結果は表 1 に示すとおりである。まず、実施例 15~23 について、実施例 9 を併せてみる。容量比 (%) は、酸化コバルト CoO の配合量が 0.05% から 0.5% と高くなるにつれて、133% から 138% と高くなっている。一方、酸化コバルト CoO の配合量が 1% から 10% と高くなるにつれて、138% から 131% と低くなっている。このように、酸化コバルト CoO の配合量が 0.5% および 1% のところで最大値が発生している。

【0097】これはつぎの理由によるものと考えられる。酸化コバルト CoO の配合量が 0.05% から 0.5% と高くなるにつれて、133% から 138% と高くなるのは、導電性金属酸化物の添加量の増加による正極の導電性向上の効果によるものと考えられる。一方、酸化コバルト CoO の配合量が 1% から 10% と高くなるにつれて、138% から 131% と低くなるのは、導電性金属酸化物の添加量の増加に伴い正極活性物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合量が下がること、すなわち同一容積中に正極を収納しなくてはならないためにベータ型オキシ水酸化ニッケルの配合量を下げざるを得ないことにより、実質的に放電容量が小さくなってしまふものと考えられる。

【0098】つぎに、維持率 (%) は、酸化コバルト CoO の配合量が 0.05% から 10% と高くなるにつれて、54% から 65% とほぼ単調に高くなっている。このように、導電性金属酸化物の添加量が増加するに従い電池保存中の維持率 (%) が高くなるのは、導電性金属酸化物が多いほど、電池保存中アルカリカチオン

(K^+) がベータ型オキシ水酸化ニッケルの結晶中に取り込まれる傾向を抑制するためと考えられる。

【0099】つぎに、実施例 15~23 と、導電性金属酸化物を添加していない比較例 3 とを比較してみる。容量比 (%) については、実施例 16~22 において 134~138% であり、比較例 3 の 133% よりも高い値を示している。維持率 (%) については、全実施例すなわち実施例 15~23 において 54~65% であり、比較例 3 の 52% よりも高い値を示している。これらのことから、酸化コバルト CoO を添加しない場合に比べて、酸化コバルト CoO を 0.1~8% の範囲で添加す

ることにより、容量比(%)および維持率(%)の双方が向上することがわかる。

【0100】つぎに、実施例24～32について、実施例11を併せてみる。容量比(%)は、錫とインジウムの酸化物(ITO)の配合量が0.05%から1%と高くなるにつれて、133%から140%と高くなっている。一方、錫とインジウムの酸化物(ITO)の配合量が1%から10%と高くなるにつれて、140%から133%と低くなっている。このように、錫とインジウムの酸化物(ITO)の配合量が1%のところで最大値が発生している。これは実施例15～23において述べたと同じ理由によるものと考えられる。

【0101】つぎに、維持率(%)は、錫とインジウムの酸化物(ITO)の配合量が0.05%から10%と高くなるにつれて、55%から67%とほぼ単調に高くなっている。このように、導電性金属酸化物の添加量が増加するに従い電池保存中の維持率(%)が高くなるのは、実施例15～23において述べたと同じ理由によるものと考えられる。

【0102】つぎに、実施例24～32と、導電性金属酸化物を添加していない比較例3とを比較してみる。容量比(%)については、実施例25～31において136～140%であり、比較例3の133%よりも高い値を示している。維持率(%)については、全実施例すなわち実施例24～32において55～67%であり、比較例3の52%よりも高い値を示している。これらのことから、錫とインジウムの酸化物(ITO)を添加しない場合に比べて、錫とインジウムの酸化物(ITO)を0.1～8%の範囲で添加することにより、容量比(%)および維持率(%)の双方が向上することがわかる。

【0103】上述の実施例15～23、および実施例2

4～32の検討結果から、導電性金属酸化物を添加しない場合に比べて、導電性金属酸化物を0.1～8%の範囲で添加することにより、容量比(%)および維持率(%)の双方が向上することがわかる。

【0104】つぎに、正極合剤中に導電性金属酸化物を添加することによる、黒鉛粉末の最適添加量に対する効果について検討した。

【0105】実施例33～39

実施例33～39においては、実施例11における正極合剤に含まれる黒鉛粉末6質量部を、種々の濃度に変化させてその効果を検討した。具体的には、実施例33では黒鉛粉末を2質量部に、実施例34では黒鉛粉末を3質量部に、実施例35では黒鉛粉末を4質量部に、実施例36では黒鉛粉末を5質量部に、実施例37では黒鉛粉末を7質量部に、実施例38では黒鉛粉末を8質量部に、実施例39では黒鉛粉末を9質量部に、配合した。その他の条件については実施例11と同様である。

【0106】比較例4～9

比較例4～9においては、比較例1における正極合剤に含まれる黒鉛粉末10質量部を、種々の濃度に変化させた。具体的には、比較例4では黒鉛粉末を3質量部に、比較例5では黒鉛粉末を4質量部に、比較例6では黒鉛粉末を6質量部に、比較例7では黒鉛粉末を8質量部に、比較例8では黒鉛粉末を12質量部に、比較例9では黒鉛粉末を14質量部に、配合した。その他の条件については比較例1と同様である。

【0107】実施例33～39および比較例4～9について、容量比(%)および維持率(%)を測定した結果は表2に示すとおりである。

【0108】

【表2】

正極活物質100質量部に対する黒鉛含有量		容量比 (%)	維持率 (%)
実施例33	実施例11で、黒鉛含有量(2質量部)	115	65
実施例34	実施例11で、黒鉛含有量(3質量部)	131	65
実施例35	実施例11で、黒鉛含有量(4質量部)	136	65
実施例36	実施例11で、黒鉛含有量(5質量部)	138	64
実施例37	実施例11で、黒鉛含有量(7質量部)	138	64
実施例38	実施例11で、黒鉛含有量(8質量部)	134	64
実施例39	実施例11で、黒鉛含有量(9質量部)	127	63
比較例4	比較例1で、黒鉛含有量(3質量部)	67	31
比較例5	比較例1で、黒鉛含有量(4質量部)	78	31
比較例6	比較例1で、黒鉛含有量(6質量部)	88	31
比較例7	比較例1で、黒鉛含有量(8質量部)	93	30
比較例8	比較例1で、黒鉛含有量(12質量部)	92	30
比較例9	比較例1で、黒鉛含有量(14質量部)	87	30

【0109】まず、実施例33～39について、実施例11を併せてみる。容量比(%)は、黒鉛粉末の配合量が2質量部から6質量部と高くなるにつれて、115%から139%と高くなっている。一方、黒鉛粉末の

配合量が6質量部から9質量部と高くなるにつれて、139%から127%と低くなっている。このように、黒鉛粉末の配合量が6質量部のところで最大値が発生している。

【0110】これはつぎの理由によるものと考えられる。容量比(%)において、配合量が6質量部のところでピークがあるのは、黒鉛粉末添加比率が増加していくに従い正極の導電性が上がり結果的に放電容量が増加していくが、その反面、黒鉛粉末の添加比率増加に従い正極活物質であるベータ型オキシ水酸化ニッケルの含有比率が下がるため、正極中に占めるベータ型オキシ水酸化ニッケルの絶対量が少なくなっていくためと考えられる。黒鉛粉末添加比率が小さいうちは黒鉛添加比率の増加による放電容量向上効果の方が、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの絶対量の低下による放電容量減少作用より大きい

ため、結果的に放電容量は黒鉛添加比率増加に伴って増加する。しかし、ある黒鉛添加比率以上においてベータ型オキシ水酸化ニッケルの絶対量の低下による放電容量減少作用が、黒鉛添加比率の増加による放電容量向上効果を上回ってしまうためと考えられる。

【0111】容量比(%)の変化の傾向からみると、黒鉛粉末の添加量3~8質量部の範囲で容量比(%)が一段と高くなっている。また、黒鉛粉末の添加量5~7質量部の範囲で容量比(%)がさらに一段と高くなっている。

【0112】つぎに、維持率(%)をみると、黒鉛粉末の添加量が2質量部から9質量部と高くなるに従い、維持率(%)は65%から63%と低くなっている。しかし、数値的にはほとんど変化していない。このように、維持率(%)がほとんど変わらないのは、電池保存中、アルカリカチオンがベータ型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子中に取り込まれる傾向が、黒鉛添加比率に左右されないためと考えられる。

【0113】上述の容量比(%)および維持率(%)の結果から、黒鉛粉末の添加量は3~8質量部の範囲内にあることが望ましいと考えられる。また、黒鉛粉末の添加量は5~7質量部の範囲内にあることがさらに望ましいと考えられる。

【0114】つぎに、比較例4~9について、比較例1を併せてみる。容量比(%)は、黒鉛粉末の配合量が3質量部から10質量部と高くなるにつれて、67%から95%と高くなっている。一方、黒鉛粉末の配合量が10質量部から14質量部と高くなるにつれて、95%から87%と低くなっている。このように、黒鉛粉末の配合量が10質量部のところで最大値が発生している。これは、実施例33~39で述べた理由と同様な理由によるものと考えられる。容量比(%)の変化の傾向をみると、黒鉛粉末の添加量8~12質量部の範囲で容量比(%)が一段と高くなっている。

【0115】つぎに、維持率(%)をみると、黒鉛粉末の添加量が3質量部から14質量部と高くなるに従い、維持率(%)は31%から30%と低くなっている。しかし、数値的にはほとんど変化していない。このように、維持率(%)がほとんど変わらないのは、実施例3

3~39で述べたと同じ理由によるものと考えられる。容量比(%)および維持率(%)の結果から、黒鉛粉末の添加量は8~12質量部の範囲内にあることが望ましいと考えられる。

【0116】つぎに、実施例33~39と、比較例4~9を比較する。比較例4~9においては、黒鉛粉末の添加量が8~12質量部の範囲内にあることが望ましいと考えられた。これに対して、実施例33~39においては、黒鉛粉末の添加量が3~8質量部の範囲内にあることが望ましいと考えられ、また、黒鉛粉末の添加量が5~7質量部の範囲内にあることがさらに望ましいと考えられた。

【0117】これらのことから、導電性金属酸化物を添加したベータ型オキシ水酸化ニッケルを使用する実施例33~39においては、正極中の導電剤である黒鉛粉末の添加量を少なくしても、高い放電容量が得られることが分かる。この理由はつぎのように考えられる。正極に導電性金属酸化物を混合する場合においては、導電性金属酸化物が導電性を有しているために、その分、導電剤としての黒鉛の添加量を少なく抑えることができる。黒鉛は導電性金属酸化物に比べ比重が小さく成形密度も大きくない。その黒鉛の添加量を少なくできれば結果として正極成形密度が上がり、一定体積中により多くの正極活物質を充填することができる。つまり、結果として高容量化がより可能となる。

【0118】以上のことから、本実施例によれば、正極合剤に含まれる導電性金属酸化物が導電性を有するので、導電剤としての黒鉛の添加量を少なく抑えることができる。導電性酸化物の比重は黒鉛の比重よりも大きいので、正極内の正極活物質の充填量を増加させることができる。また、導電性金属酸化物は黒鉛よりも導電性が高いので、放電電圧を高くすることができる。この結果、大電流で 사용되는場合においても高容量なニッケル亜鉛電池を提供することができる。また、導電性金属酸化物は、ベータ型オキシ水酸化ニッケルの表面を被着または被覆するので、アルカリ電解液中のアルカリイオンがベータ型オキシ水酸化ニッケルの結晶格子中に取り込まれるのを抑制することができる。この結果、ニッケル亜鉛電池の保存劣化を抑制することができる。

【0119】

【発明の効果】本発明は、以下に記載されるような効果を奏する。正極合剤が導電性金属酸化物を含有するので、保存劣化の少ない、高出力高容量のニッケル亜鉛電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】ニッケル亜鉛電池に係る発明の実施の形態を示す図である。

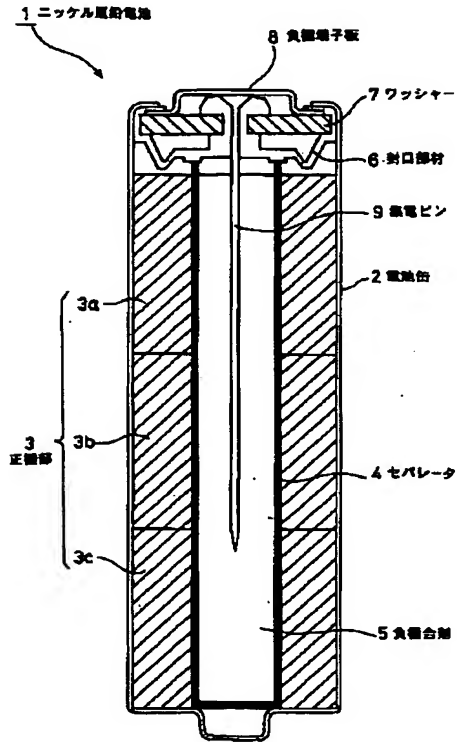
【図2】略球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(A)と、非球状のベータ型オキシ水酸化ニッケル(B)を示す図である。

【符号の説明】

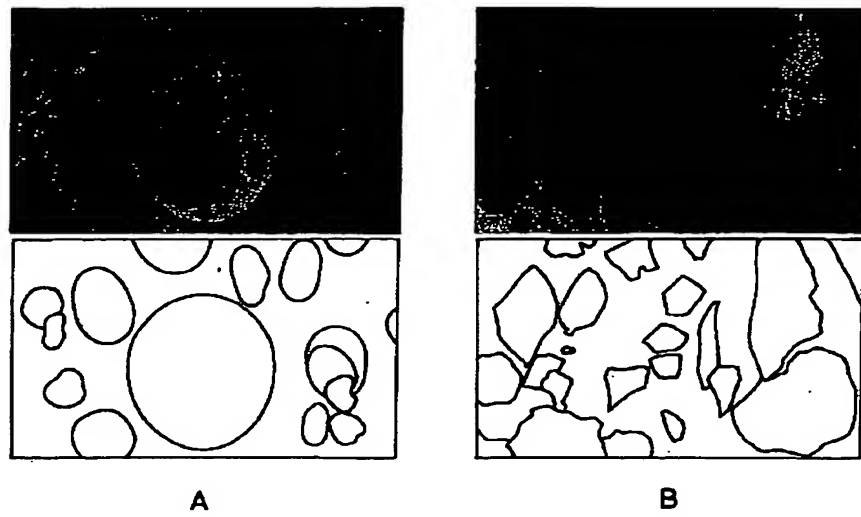
1……ニッケル亜鉛電池、2……電池缶、3……正極部、4……セパレータ、5……負極合剤、6……封口部

材、7……ワッシャー、8……負極端子板、9……集電ピン

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 高橋 修
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
ー株式会社内

F ターム(参考) 5H024 AA01 AA14 CC02 CC14 DD18
EE06 FF09 HH01 HH04 HH13
5H050 AA02 BA04 CA03 CB13 DA10
EA09 EA12 FA17 HA02 HA05
HA12 HA17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.